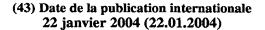


# REC'd PENPTO 18 JAN 20

#### (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

#### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





PCT

### 

## (10) Numéro de publication internationale $WO\ 2004/007812\ A1$

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C25F 3/16
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/IB2003/003135

- (22) Date de dépôt international : 8 juillet 2003 (08.07.2003)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication:

français

- (30) Données relatives à la priorité : 02015895.2 17 juillet 2002 (17.07.2002) EF
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): MAILLEFER INSTRUMENTS HOLDING S.A.R.L. [CH/CH]; CH-1338 Ballaigues (CH).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): AEBY, Françols [CH/CH]; 4, chemin des Haies, CH-1442 Montagny-Pres-Yverdon (CH). KEMPF, Bertrand [FR/CH]; 3, chemin du Verger, CH-1338 Ballaigues (CH).
- (74) Mandataire: MICHELI & CIE; 122, rue de Genève, CP 61, CH-1226 Thonex (CH).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT (modèle d'utilité), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (modèle d'utilité), CZ, DE (modèle d'utilité), DE, DK (modèle d'utilité), DK, DM, DZ, EC, EE (modèle d'utilité), EE, ES, FI (modèle d'utilité), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK (modèle d'utilité), SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR ELECTROLYTIC POLISHING OF DENTAL INSTRUMENTS MADE OF NICKEL-TITANIUM ALLOY

(54) Titre : PROCÉDÉ DE POLISSAGE ÉLECTROLYTIQUE POUR DES INSTRUMENTS DENTAIRES EN ALLIAGE DE NICKEL-TITANE

(57) Abstract: The instrument concerns a method for electrolytic polishing of dental instruments made of nickel-titanium alloy using an electrolyte comprising sulphuric acid and methanol. The electric power supply is provided by applying a current whereof the density is regulated so that it remains constant.

(57) Abrégé: La présente invention a pour objet un procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliage de Nickel-Titane utilisant un électrolytique comportant de l'acide sulfurique et du méthanol. L'alimentation électrique est réalisée en appliquant un courant, la densité de ce courant étant régulée de manière à ce qu'elle reste constante.



10

15

20

25



## Procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliage de nickel-titane

La présente invention a pour objet un procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliage de nickel-titane utilisant un électrolyte comportant de l'acide sulfurique et du méthanol.

Les instruments dentaires utilisés dans le cadre d'un traitement de racine sont fabriqués en général en acier inoxydable, mais également en alliage de nickel-titane. Ces alliages offrent des performances intéressantes en termes de flexibilité et de respect du trajet canalaire. Toutefois, les instruments produits avec ces derniers alliages présentent des états de surface assez rugueux suite à un usinage par meulage. Ces états de surface réunissent certaines conditions suffisantes pour la création de fissures microscopiques qui peuvent, sous l'action d'un mouvement cyclique répété lors d'un travail dans un canal courbe, provoquer une propagation de fissures jusqu'à la rupture de l'instrument. Ce risque présente un inconvénient majeur de ces instruments dentaires pour le travail du dentiste ainsi que pour le fabricant des instruments. Un traitement de la surface par un aplanissement de ces irrégularités permet de prolonger la durée de vie de l'instrument dentaire en réduisant la vitesse de propagation des fissures. Les instruments pour le traitement de canaux radiculaires dentaires ont souvent une géométrie complexe, comprenant par exemple une tige effilée présentant sur au moins une partie de sa longueur, constituant sa partie active, une arête hélicoīdale de coupe. Le choix entre les différentes possibilités de traitements de surface est ainsi limité par l'applicabilité à une telle géométrie.

Le polissage électrochimique est une solution adaptée et est connu depuis longtemps comme moyen efficace afin de réaliser un tel traitement de surface, entre autres, pour les aciers, les titanes et leurs alliages. L'approche afin de déterminer, vis-à-vis des résultats désirés, par exemple la composition du bain, le système d'alimentation électrique ou d'autres composants importants de manière

10

15

20

25

optimale est cependant relativement empirique. La recherche des paramètres optimale pour un nouveau matériau à traiter ou un nouveau procédé à cet effet fait ainsi souvent l'objet d'une série d'expériences, car ces paramètres ne sont pas bien déterminables lors des calculs sur la base des procédés connus.

L'électrolyse conventionnelle pour le traitement des titanes utilisait encore jusqu'au passé récent une composition du bain à la base de l'acide perchlorique ou de perchlorate, ce qui pose des problèmes à cause du caractère explosif de ces substances. Des nouveaux électrolytes excluant l'utilisation traditionnelle de l'acide perchlorique ou de perchlorate ont été mis en œuvre afin de rendre mieux applicable industriellement le polissage électrolytique de titane et de ses alliages, comme exposé par exemple dans l'article « Electropolishing of titanium and titanium alloys in perchlorate-free electrolytes » (Plating and Surface Finishing mai 1998) des MM. D. Landolt, C. Madore et O. Piotrowski. Les bains actuellement en fonction travaillent avec des électrolytes de méthanol et d'acide sulfurique. Un exemple d'un procédé correspondant est exposé dans le document WO98/03702 qui décrit le traitement de surface des couches en TiC, TiN ou Ti(C,N) en plongeant les pièces à traiter, entre autres, dans un mélange d'acide sulfurique et de méthanol et en appliquant un potentiel électrique entre une cathode et les pièces à traiter.

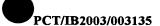
Une composition du bain se distinguant dans les proportions exactes, mais similaire à celle proposée dans ce document, est bien adaptée pour le traitement des alliages de nickel-titane par le fait que cet alliage présente en surface une couche de TiO<sub>2</sub>, similaire au titane pur. Toutefois, un tel procédé présente un inconvénient majeur, dans le sens que les pièces à traiter par l'électrolyse doivent être préparées par un émeri ou par un sablage de leur surface. Cette étape de préparation implique des coûts supplémentaires qui rendent le procédé inintéressant d'un point de vue économique; à coté du prix de revient élevé, le délai de fabrication est augmenté et cet étape supplémentaire implique le risque d'endommager les pièces ou de les mélanger.

10

15

20

25



Le but de la présente invention est de réaliser un procédé d'électrolyse pour les instruments dentaire en alliage de titane-nickel tendant à obvier aux inconvénients précités des procédés actuels et permettant la réalisation d'un tel procédé à un coût de revient intéressant, sans l'étape de préparation des pièces à traiter, augmentant ainsi la vitesse du procédé tout en diminuant ses risques éventuels inhérents.

Le procédé selon la présente invention est caractérisé à cet effet par le fait que l'alimentation électrique est réalisée en appliquant un courant, la densité de ce courant étant régulée de manière à ce qu'elle reste constante.

D'autres avantages ressortent des caractéristiques exprimées dans les revendications dépendantes et de la description exposant ci-après l'invention plus en détail.

En inversant le système d'alimentation électrique de l'électrolyse dans un procédé selon la présente invention, c'est-à-dire que la tension est variable et la densité du courant appliqué est maintenue constante contrairement au cas habituel, on obtient notamment, de manière surprenante, le résultat qu'on peut s'affranchir de tout traitement préalable de la surface des pièces à traiter.

Par ces mesures, l'étape de préparation obligatoire dans le cadre du procédé habituel n'est donc plus nécessaire pour le nouveau procédé et les coûts supplémentaires sont supprimés, permettant un prix de revient beaucoup plus intéressant qu'auparavant. De manière avantageuse, le délai de fabrication est également raccourci et le risque d'endommager les pièces ou de les mélanger est diminué.

De plus, l'application d'un courant à densité constante permet une baisse significative de la vitesse d'agitation des pièces dans le bain de l'électrolyte. Au lieu d'une vitesse d'agitation de 200 mm/s comme auparavant, celle-ci se situe pour le nouveau procédé à environ 1 mm/s à 10 mm/s, facilitant le maniement des pièces à traiter et épargnant l'usure de l'automate utilisé pour effectuer l'électrolyse.

10

15

20

25

D'autre part, on observe en appliquant le nouveau procédé avec une alimentation électrique par courant à densité constante que les résultats du traitement de la surface obtenus avec cette méthode démontrent une indépendance marquée par rapport à la température du bain. Le nouveau procédé facilite et améliore ainsi le traitement de surface des alliages en nickel-titane, du fait que cette indépendance n'est pas présente dans les procédés antérieurs.

Une telle configuration apporte donc des avantages considérables dans l'électrolyse des instruments dentaire en alliage de nickel-titane et contribue au progrès technique dans ce domaine.

L'invention va maintenant être décrite en détail en faisant référence, à titre d'exemple, à une forme d'exécution d'un procédé selon la présente invention.

Un procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliages de nickel-titane selon la présente invention utilise comme électrolyte un mélange d'acide sulfurique et de méthanol. De préférence, l'électrolyte est un mélange de méthanol (CH<sub>4</sub>O) et d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) comportant entre 0.1 mole et 10 mole d'acide sulfurique. Le méthanol est du CH<sub>4</sub>O pur, l'acide sulfurique utilisé à un dégré de pureté de 96%. L'électrolyte est fabriqué par addition d'acide sulfurique dans du méthanol, la concentration d'acide sulfurique étant dans les marges indiquées ci-dessus. Une bonne homogénéité chimique de la solution électrolytique peut être obtenue par un repos du mélange d'environ trois jours.

L'alimentation électrique est réalisée en appliquant un courant aux électrodes. La densité du courant est régulée de manière à ce qu'elle reste constante. La cathode est formée par au moins une électrode, par exemple en platine, et l'anode est formée par les pièces à traiter, l'électrolyse travaillant alors sur le principe cathodique. Un système de régulation du courant permet de le contrôler et de maintenir constante la densité du courant. Ceci est, entre autres, possible en plaçant une électrode de référence dans l'électrolyte, cette électrode de référence étant connectée à un ampèremètre destiné à mesurer en continu le

15

20

25



courant à travers l'électrolyte. Le système de régulation du courant peut ensuite utiliser ces données afin de maintenir la densité du courant à une valeur prédéterminée, par exemple à l'aide d'un ordinateur coopérant avec ledit ampèremètre et assurant l'application d'un courant adapté par le composant fournissant l'alimentation électrique. Cette valeur est, de préférence, comprise entre 10 A/dm² et 30 A/dm². Du fait que la densité du courant est maintenue constante et la résistance électrique de l'électrolyte varie pendant l'électrolyse car ni la composition du bain ni celle des pièces à traiter est stationnaire, le potentiel entre les électrodes est donc variable. Pour des raison de sécurité, la tension peut toutefois être contrôlée afin de ne pas dépasser une tension limite de 60 V, des valeurs plus élevées étant jugées dangereuses pour le personnel. Le fait que c'est la densité du courant et non pas le potentiel qui est maintenu constant constitue donc une différence importante du procédé de polissage électrolytique selon la présente invention par rapport aux procédés conventionnels.

A cause des raisons de sécurité, tout le procédé de polissage électrolytique est effectué dans des circonstances permettant de maintenir la température du bain en dessous de 20 °C. A l'aide d'un cryostat, par exemple, la température peut être maintenue à la température désirée, de préférence 5 °C.

Une fois le bain préparé et l'alimentation électrique fournie de façon décrite ci-dessus, les pièces à traiter sont prêtes pour le polissage électrolytique.

Notamment, les pièces, c'est-à-dire les instruments dentaires en alliages de nickel-titane ou certaines de leurs parties, ne subissent aucun traitement spécifique lors d'une étape de préparation ou d'un prétraitement avant le polissage électrolytique, à part un éventuel dégraissage habituel en bain mort. Les pièces à traiter sont alors immergées dans l'électrolyte. La durée de cette immersion se situe entre 10 s et 120 s. Dans l'électrolyte, les pièces sont agitées à la vitesse d'agitation choisie, le mouvement se faisant de préférence parallèlement entre les cathodes. La vitesse d'agitation des pièces peut être basse, environ de 1 mm/s à 10 mm/s, due à l'utilisation d'une densité de courant constante. Après

cette étape de polissage par électrolyse dans le bain électrolytique, il suit un rinçage et un séchage des pièces, ces étapes correspondant à un procédé habituel. Normalement, les pièces à traiter des instrument dentaires en question sont réalisées en un alliage de titane présentant au moins 40% en masse de titane, permettant ainsi l'application d'un procédé selon la présente invention.

Ainsi, en inversant le système d'alimentation électrique de l'électrolyse dans un procédé de polissage électrolytique des alliages en nickel-titane, c'est-à-dire en maintenant constante la densité du courant appliqué et en laissant la tension variable contrairement au cas habituel, on obtient l'effet surprenant qu'on peut s'affranchir de tout traitement préalable de la surface des pièces à traiter.

15

5

10

20

20

25



#### Revendications

- 1. Procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliage de nickel-titane utilisant un électrolyte comportant de l'acide sulfurique et du méthanol, caractérisé par le fait que l'alimentation électrique est réalisée en appliquant un courant, la densité de ce courant étant régulée de manière à ce qu'elle reste constante.
  - 2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que la densité du courant est maintenue constante à une valeur étant comprise entre 10 A/dm² et 30 A/dm².
- 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'électrolyte est un mélange de méthanol et d'acide sulfurique comportant entre 0.1 mole et 10 mole d'acide sulfurique.
  - 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la cathode est formée par au moins une électrode en platine et que l'anode est formée par les pièces à traiter.
  - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la vitesse d'agitation des pièces est basse, environ de 1 mm/s à 10 mm/s.
  - 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les pièces à traiter sont réalisés en un alliage de titane présentant au moins 40% en masse de titane.

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C25F3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) I PC  $\,\,7\,\,\,\,\,$  C25F

ectronic d	ata base consulted during the International search (name of data	base and, where practical, search terms u	ised)
PO-In	ternal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COM	IPENDEX, CHEM ABS Data	
DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<u></u>	
ategory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages .	Relevant to claim No.
	US 6 375 826 B1 (WANG JINGLI E 23 April 2002 (2002-04-23) column 5, line 49 -column 6, li		1-6
ı	WO 01 06954 A (ADVANCED CARDION SYSTEM) 1 February 2001 (2001-0 page 11, line 16 -page 12, line	02-01)	1-6
<b>\</b>	DE 100 37 337 A (NMI NATURWISSENSCHAFTLICHES UN) 20 September 2001 (2001-09-20) claims 1,6		1
χ Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are	listed in annex.
'A' docum cons 'E' earlier filing 'L' docum whic citati 'O' docum othe	nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance recomment but published on or after the international date nent which may throw doubts on priority claim(s) or his cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or reans ment published prior to the international filing date but than the priority date claimed	"T" later document published after the or priority date and not in conflict cited to understand the principle invention.  "X" document of particular relevance cannot be considered novel or cinvolve an inventive step when the document of particular relevance cannot be considered to involve document is combined with one ments, such combination being in the art.  "&" document member of the same in the	the third the application but or theory underlying the calmed invention cannot be considered to the document is taken alone at inventive step when the or more other such docu-obvious to a person skilled patent family
Date of th	e actual completion of the international search	Date of mailing of the Internatio	nal search report
	23 September 2003	30/09/2003	
Name and	d mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Hammerstein, G	<b>\</b>

togon. o T	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
ategory °	Chatton of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Tiple Valid to Claim 140.
	PIOTROWSKI O ET AL: "ELECTROPOLISHING OF	
	TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS IN	
	PERCHLORATE - FREE ELECTROLYTES"	
	PLATING AND SURFACE FINISHING, AMERICAN	
	ELECTROPLATERS SOCIETY, INC. EAST ORANGE,	
	US,	
1	vol. 85, no. 5, 1 May 1998 (1998-05-01),	
	pages 115-119, XP000765211	
	ISSN: 0360-3164 cited in the application	1
		ļ
		[
		l l
	· ·	
	1	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int nat Application No	
PCT/IB 03/03135	

Patent document dted in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6375826	B1	23-04-2002	AU CA EP JP WO	4146201 A 2400200 A1 1255880 A1 2003522841 T 0161080 A1	27-08-2001 23-08-2001 13-11-2002 29-07-2003 23-08-2001
WO 0106954	Α	01-02-2001	US AU WO US	6569193 B1 7132900 A 0106954 A1 2001010013 A1	27-05-2003 13-02-2001 01-02-2001 26-07-2001
DE 10037337	Α	20-09-2001	DE	10037337 A1	20-09-2001

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C25F3/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

#### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C25F

Documentation consultée autre que la documentation minimate dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication de	s passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 375 826 B1 (WANG JINGLI ET AL 23 avril 2002 (2002-04-23) colonne 5, ligne 49 -colonne 6, lig		1-6
A	WO 01 06954 A (ADVANCED CARDIOVASCU SYSTEM) 1 février 2001 (2001-02-01) page 11, ligne 16 -page 12, ligne 1		1-6
A	DE 100 37 337 A (NMI NATURWISSENSCHAFTLICHES UN) 20 septembre 2001 (2001-09-20) revendications 1,6		1
	-/·	<b></b>	·
X Voi	r la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	χ Les documents de familles de t	revets sont indiqués en annexe
'A' docum	nent définissant l'état général de la technique, non idéré comme particulièrement pertinent	document uitérieur publié après la date de priorité et n'appartenenant technique pertinent, mais cité pour ou la théorie constituant la base de document particulièrement pertinent.	pas à l'état de la comprendre le principe l'invention l'inven tion revendiquée ne peut
ou ap "L" docum priori autre "O" docum une ( "P" docum	e citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) ment se référant à une divulgation orale, à un usage, à exposition ou tous autres moyens nent publié avant la date de dépôt international, mais	inventive par rapport au document of document particulièrement pertinent; ne peut être considérée comme im lorsque le document est associé à documents de même nature, cette pour une personne du mêtter document qui fait partie de la même	l'Inven tion revendiquée bliquant une activité inventive un ou plusieurs autres combinalson étant évidente
ou aj "L" docum priori autre "O" docum une docum postr  Date à lag	tié où cité pour déterminer la date de publication d'une e citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) ment se référant à une divulgation orale, à un usage, à exposition ou tous autres moyens ment publié avant la date de dépôt international, mais érieurement à la date de priorité revendiquée "& quelle la recherche internationale a été effectivement achevée	inventive par rapport au document de document particulièrement pertinent; ne peut être considérée comme implorsque le document est associé à documents de même nature, cette pour une personne du mêtter document qui fait partie de la même.  Date d'expédition du présent rappo	considéré isolément l'inven tion revendiquée pliquant une activité inventive un ou plusieurs autres combinalson étant évidente famille de brevets
ou aj "L" docum priori autre "O" docur une "P" docur poste  Oate à lac	ité ou cité pour déterminer la date de publication d'une e citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) enent se référant à une divulgation orale, à un usage, à exposition ou tous autres moyens nent publié avant la date de dépôt international, mals érieurement à la date de priorité revendiquée "&	inventive par rapport au document or document particulièrement pertinent, ne peut être considérée comme im lorsque le document est associé à documents de même nature, cette pour une personne du métier document qui fail partie de la même	considéré isolément l'inven tion revendiquée pliquant une activité inventive un ou plusieurs autres combinalson étant évidente famille de brevets

	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	The dead source displace window
atégorie <sup>e</sup>	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
	PIOTROWSKI O ET AL: "ELECTROPOLISHING OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS IN PERCHLORATE- FREE ELECTROLYTES" PLATING AND SURFACE FINISHING, AMERICAN ELECTROPLATERS SOCIETY, INC. EAST ORANGE, US, vol. 85, no. 5, 1 mai 1998 (1998-05-01), pages 115-119, XP000765211 ISSN: 0360-3164 cité dans la demande	

#### RAPPORT DE RECHEINTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux nombres de familles de brevets

1	Del	Internationale No	
	PCT/	B 03/03135	

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6375826	B1	23-04-2002	AU CA EP JP WO	4146201 A 2400200 A1 1255880 A1 2003522841 T 0161080 A1	27-08-2001 23-08-2001 13-11-2002 29-07-2003 23-08-2001
WO 0106954	A	01-02-2001	US AU WO US	6569193 B1 7132900 A 0106954 A1 2001010013 A1	27-05-2003 13-02-2001 01-02-2001 26-07-2001
DE 10037337	Α	20-09-2001	DE	10037337 A1	20-09-2001